

(19)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)**2.099.645**(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'INPI)**71.27963**

(13) **DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 26 juillet 1971, à 16 h.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 17-3-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .. C 08 f 1/00//C 08 f 19/00.

(71) Déposant : Société dite : XEROX CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.

Titulaire : *Idem* (71)
 (74) Mandataire : Brevetech S.A.R.L. Représentée par Jean Risse.

(54) Polymères contenant du pyrène préparés par polymérisation anionique.

(72) Invention de : James Joseph O'Malley.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 28 juillet 1970, n. 59.016 au nom de James Joseph O'Malley.*

La présente invention concerne un mode de préparation de polymères et plus particulièrement une nouvelle méthode de traitement des homopolymères de vinylpyrène et des copolymères en bloc contenant du polyvinylpyrène, ainsi que les nouveaux copolymères en bloc en résultant.

Il est courant de préparer divers types de polymères à partir de matériaux monomères variés, conjointement au produit particulier dont la formation dépend en général de la procédure suivie de contact du matériau dans la zone de polymérisation. Les macromolécules linéaires sont classées homopolymères, si tous leur segments sont identiques, tandis qu'elles sont définies comme des copolymères si tel n'est pas le cas. Les copolymères irréguliers, c'est-à-dire, ceux dans lesquels des unités de types différents sont réparties au hazard le long de la chaîne, sans former un modèle régulier, peuvent être produits par la polymérisation simultanée de monomères copolymérisables. Le polymère Graft constitue un autre type de polymère, qui résulte de la liaison d'un comonomère à un polymère déjà formé en des points irréguliers de la chaîne. Un type supplémentaire de polymère est obtenu par la procédure dite de polymérisation en bloc. Ces polymères, normalement dénommés tels, ou copolymères en bloc, sont formés par la polymérisation d'un monomère à l'extrémité d'une chaîne polymère, le monomère étant introduit de manière que toutes les molécules en co-réaction pénètrent ce point de la chaîne. La procédure particulièrement utilisée dans la préparation des polymères a une grande influence sur les propriétés des produits obtenus. Les propriétés des homopolymères et copolymères obtenus par les modes de polymérisation irréguliers, Graft et en bloc diffèrent considérablement, même si le pourcentage en poids de chacun des matériaux monomères contenu dans les polymères est le même. La polymérisation en bloc est efficace dans la préparation des matériaux, car les produits de réaction peuvent alors présenter les propriétés spécifiques désirées.

Un objet de cette invention est de fournir une procédure de formation d'homopolymères de vinylpyrène et de copolymères en bloc contenant au moins un segment de vinylpyrène.

Un autre objet vise à procurer une procédure, dans laquelle la polymérisation des monomères est amorcée par des catalyseurs de transfert de carbanion et d'électron.

40 Un objet supplémentaire de l'invention consiste à produire

de nouveaux produits de réaction par la procédure de polymérisation anionique.

La présente invention permet alors de préparer des homopolymères de vinylpyrène et des copolymères en bloc contenant au moins un segment de polivinylpyrène, à l'aide d'une procédure de polymérisation anionique. Dans un mode de réalisation, le vinylpyrène est mis au contact d'un initiateur de polymérisation pouvant être un carbanion mono ou bifonctionnel d'aryle ou d'arylalkyle, un anion radical ou un métal alcalin, en présence d'un diluant comme le tetra-hydrofurane par exemple. La réaction peut se terminer en un point quelconque pour obtenir les homopolymères de vinylpyrène présentant des caractéristiques variables, en introduisant un matériau adéquat ci-après décrit, dans la zone de réaction. Selon un autre mode de réalisation, un monomère pouvant être du vinylpyrène ou un autre monomère polymérisable avec selon la procédure de la présente invention, peut être contacté par un initiateur de polymérisation du type décrit, en présence d'un diluant pour former un bloc polymère du monomère sélectionné, puis après polymérisation de pratiquement tout le premier monomère choisi, a lieu l'introduction en zone de réaction d'un second monomère copolymérisable avec le premier segment du polymère formé. Un des monomères sera le vinylpyrène; la détermination du premier ou du second monomère dépend du produit final de réaction désiré et des caractéristiques de l'autre monomère avec lequel il est copolymérisé, tel que décrit ci-après.

N'importe quel monomère approprié soumis à l'addition nucléophile, selon la procédure, peut se copolymériser avec le vinylpyrène. L'expression "addition nucléophile" concerne l'attaque d'un atome de carbone riche en électron sur des espèces en étant relativement dépourvues, avec formation résultante d'une liaison covalente de carbone-carbone. On pense que la procédure de polymérisation anionique a lieu parce que les monomères pouvant être ainsi polymérisés, possèdent un atome de carbone électro-positif par rapport aux autres atomes qui l'entourent. Ainsi, l'atome de carbone électropositif peut être attaqué par la nature anionique des molécules initiatrices. Les monomères typiques subissent la polymérisation anionique avec le vinylpyrène, pour former de nouveaux copolymères en bloc, incluent les diènes tels 1,3-butadiène, 1,3-pentadiène (pypérylène), 2-méthyl-1,3 butadiène (isoprène), et 2,3-diméthyl-1,3 butadiène; les hydrocarbures de vinyle,

aromatiques et substitués tels les styrène, 2-méthylstyrène, toluène, toluène de vinyle, 4-vinylbiphenyl et 1-vinylnaphthalène; les hétéroaromatiques de vinyle substitués, tels les 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, 3-méthyl-5-vinylpyridine, 3,5-diéthyl-5-vinylpyridine, et 2-vinylquinoline; les méthacrylates et acrylates par exemple, les esters d'acides méthacrylique et acrylique, les esters de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'héxyle, de cyclohexyle et de benzyle; les nitriles vinyliques substitués et les amides N,N-disubstituées tels les acrylonitrile, méthacrylonitrile, N-N-diméthacrylamide et N-N-diéthylméthacrylamide, les aldéhydes tels les formaldéhydes, acétaldéhydes, butyraldéhydes et heptaldéhydes, les isocyanates tels les isocyanates de butyle, d'héxyle, de phényle, 2-naphtyl isocyanate 2-anthryl isocyanate; les siloxanes tels les tetra-siloxane cycliques d'octaméthyle, les ethers cycliques et les thioéthers cycliques, tels les oxyde d'éthylène, épisulfure d'éthylène, oxyde de propylène et épisulfure de propylène; les esters cycliques ou lactones comme la caprolactone.

Les matériaux convenant en général pour emploi selon la procédure présente comme initiateurs de polymérisation sont les métaux alcalins, les anions radicaux, puis les carbanions mono et bifonctionnels d'alkyle et d'arylalkyle. Les initiateurs de polymérisation typiques incluent les métaux alcalins comme les lithium, sodium . potassium, césum et rubidium; les anions radicaux, tels les produits d'addition de métaux alcalins d'aromatiques à noyau condensé comme les naphthalène, diphenyle, anthracène et penanthrène; les carbanions monofonctionnels d'alkyle et d'arylalkyle tels le lithium de n-butyle, le lithium secondaire de butyle, le lithium secondaire d'amyle, le lithium tertiaire d'hexyle, le potassium de phényle et d'isopropyle, le césum de phényle et d'isopropyle, puis 1,1-diphényl hexyl lithium, les carbanions bifonctionnels d'alkyle et d'aryls alkyle comme les 1,2-dilithio-1,2 diphényléthane, 1,4-dilithiobutane dianion tétramère de potassium - méthylstyrène, puis dianion dimère de sodium et de - méthylstyrène.

En général le mode de réalisation de l'invention qui permet la formation de copolymères en bloc présentant au moins deux segments différents, dont l'un est du polyvinylpyrène, est de préférence réalisé par le contact d'un monomère, par exemple du vinylpyrène, dans une zone de réaction, avec un initiateur de polymérisation en la présence d'un diluant approprié et en permettant

la poursuite de la réaction jusqu'à ce que le monomère soit substantiellement complètement polymérisé. A ce moment, l'initiateur est normalement complètement épuisé, mais le polymère formé est un polymère "vivant" c'est-à-dire qu'il comporte une unité ou des unités anioniques à aux extrémités de la chaîne polymérale, lui permettant d'amorcer la polymérisation d'un autre monomère. Subséquemment un autre monomère du type copolymérisable avec le premier polymère "vivant" formé est chargé dans la zone de réaction. Le second monomère subit la polymérisation sur la fin de la chaîne du premier polymère formé jusqu'à ce que tout le second monomère soit polymérisé. Un troisième monomère peut être ajouté dans la zone de réaction si besoin est. De cette manière, il est possible de réaliser des copolymères en bloc comportant un certain nombre de segments.

Il est à souligner qu'il existe une séquence privilégiée dans laquelle chacun des monomères employé pour la formation de copolymères en bloc dans un quelconque cas particulier peut être ajouté à la zone de réaction. Les monomères résultant en anions polymères fortement nucléophiles sont ajoutés les premiers et sont suivis de monomères formant des anions polymères moins nucléophiles. Ainsi, dans la formation de copolymères en bloc par la procédure de polymérisation anionique, le monomère le premier contacté par l'initiateur de polymérisation doit être capable d'activer la polymérisation du second monomère après l'avoir subie lui-même. Le premier monomère ajouté à la zone de réaction peut donc être du vinylpyrène, ou il peut être l'un des monomères décrit précédemment étant copolymérisable avec, selon la procédure et la position relative de chacun sur l'échelle nucléophile. Si, après avoir subi la polymérisation en présence d'un initiateur, le premier monomère est incapable d'activer la polymérisation du second monomère subséquemment chargé dans la zone de réaction, un copolymère en bloc ne se forme pas. Par exemple, le vinylpyrène peut être le premier monomère et le méthylméthacrylate, le second, il en résultera un copolymère en bloc comportant au moins un segment de chacun d'eux. Cependant, si dans ce cas particulier l'ordre d'addition est inversé on n'obtient pas de copolymère en bloc, car le polyméthylméthacrylate ne peut activer la polymérisation du vinylpyrène. Dans ce cas, il se produit un homopolymère de méthylméthacrylate avec lequel le monomère vinylpyrène ne réagit pas.

Il est à noter par le spécialiste en cet art que dans

certains cas, deux monomères particuliers qu'on pense être copolymérisés, activent chacun la polymérisation de l'autre. Ainsi le choix de l'introduction du premier d'entre eux dans la zone de polymérisation dépend des propriétés désirées du produit final. Par exemple, lorsque les vinylpyrène et 1,3-butadiène sont à polymériser, chacun peut représenter le premier monomère, car chacun après avoir subi la polymérisation au contact de l'initiateur, est capable d'activer la polymérisation de l'autre.

Les nouveaux produits copolymériques en bloc réalisés selon la présente procédure, sont de préférence constitués de blocs ou de segments, chacun desquels est un homopolymère d'un des monomères employé dans la procédure. Néanmoins, il est à noter que les copolymériques en bloc de la présente invention peuvent inclure des blocs copolymériques et homopolymériques ou seuls, des blocs copolymériques. Alors que l'invention s'applique à la production de polymères formés par des blocs homopolymériques, d'autres produits polymériques différents peuvent être obtenus conjointement à la procédure des autres modes de réalisation de l'invention. Par exemple, deux monomères, comme les vinylpyrène et acrylonitrile peuvent être simultanément chargés dans une zone de réaction, en présence d'un diluant et d'un initiateur de polymérisation. Cette procédure résulte alors en la formation d'un homopolymère d'acrylonitrile ou en un copolymère contenant un très petit nombre d'unités de vinylpyrène.

L'initiateur de polymérisation particulièrement employé dans la réaction a aussi un effet sur le produit final de réaction. En choisissant par exemple un certain initiateur de polymérisation comportant une unité anionique, tel un carbanion monofonctionnel d'alkyle ou d'arylalkyle, il se forme un copolymère en bloc ayant la structure d'ensemble (A) (B), où (A) représente le segment constitué d'un homopolymère et où (B) représente le segment constitué d'un homopolymère différent. Le monomère (A) est ajouté le premier, et le monomère (B), le second. Ou encore, en employant un initiateur de polymérisation qui comporte deux unités anioniques, on obtient un copolymère en bloc qui présente la structure générale (A) (B) (A). Dans ce cas, le monomère B est initialement ajouté à la zone de réaction, conjointement à l'initiateur de polymérisation, suivis du monomère (A). Les initiateurs de polymérisation de ce type sont les métaux alcalins, les anions radicaux et les carbanions bifonctionnels d'alkyle et d'arylalkyle.

Cette procédure de polymérisation de l'invention est exécutée en présence d'un solvant approprié qui, en fait, peut être n'importe quel solvant neutre. Ces solvants incluent les éthers cycliques, comme le tetra-hydrofurane; les éthers comme les di-5 méthoxyéthane et éther éthylique; les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, respectivement les benzène et hexane ou leurs mélanges. Les monomères pouvant être polymérisés selon la procédure de la présente invention, et les produits de réaction obtenus présentent des degrés variables de solubilité dans les divers solvants utilisables. Le spécialiste en cet art doit noter que la vitesse de réaction de polymérisation dépend largement de la solubilité des monomères et des produits de réaction inclus dans le système solvant. Aussi est il préférable en certains cas d'employer un système solvant, dans lequel les monomères sont complètement solubles, car la réaction a lieu relativement rapidement. Dans un mode de réalisation privilégié de cette invention, le système solvant choisi est un système dans lequel le (s) monomère (s) et le produit de réaction sont solubles, car si ces derniers commençaient à se dégager de la solution, lors de leur formation, la réaction se trouverait considérablement ralentie. Néanmoins, il est à noter que la procédure peut être efficacement pratiquée lorsque le monomère (s) et/ou le produit de réaction ne sont que très peu solubles dans le système solvant.

La réaction peut s'effectuer à une température variant de 25 -80°C à 150°C environ. La température employée est déterminée selon des considérations pratiques quant au système diluant particulièrement utilisé dans un quelconque cas donné. Lorsque des solvants polaires comme le tetra-hydrofurane sont utilisés, la réaction se développe relativement rapidement et les considérations 30 thermiques ne sont pas fondamentales. Cependant, les réactions sont en général plus lentes dans les solvants non polaires que dans les solvants polaires. Ainsi, lorsqu'un hydrocarbure comme le benzène est utilisé, la réaction a lieu de préférence, à une température environnant 50°C, pour lui permettre de se développer à une vitesse relativement rapide. La réaction peut prendre place sous des pressions spontanées, de préférence des pressions suffisant à maintenir les matériaux monomères en phase liquide. Par conséquent la pression dépend des monomères particulièrement polymérisés, du système diluant et de la température à laquelle la réaction doit avoir lieu. Néanmoins, des pressions supérieures

qu'il est possible d'obtenir par exemple, en comprimant la réaction avec un gaz inerte à la réaction de polymérisation, sont utilisables.

La concentration des monomères à polymériser dans le système diluant peut varier d'un pourcentage inférieur à 1% à une quelconque concentration désirée. Il est préférable d'employer de relativement faibles concentrations, c'est-à-dire de 5% à 20% environ, en poids, car elles permettent l'obtention de meilleures conditions de mélanges dans le tube à réaction, et d'un matériau plus homogène. La concentration du matériau initiateur de polymérisation peut varier selon une échelle extrêmement large. La concentration effective maximale de cet initiateur est la même que celle du monomère dans le diluant. Une concentration d'initiateur variant d'une partie pour dix parties de monomère à une partie pour 5.000 parties de monomère est de préférence utilisée. Il est évident que les propriétés des produits de réaction peuvent varier en faisant varier la concentration de matériau initiateur. Il est possible par exemple, de modifier le poids moléculaire du polymère formé, en faisant varier la concentration d'initiateur par rapport à celle du monomère présent.

Divers matériaux peuvent être employés pour arrêter les réactions selon la procédure de la présente invention. Ces matériaux incluent l'eau, l'anhydride carbonique, le méthanol etc. et englobent en général tout matériau réagissant à l'acide qui donne un proton. Aussi est il important pour la procédure, que les monomères et l'équipement employés soient实质iellement exempts de rupteurs quelconques de polymérisation. On peut utiliser l'un quelconque des moyens d'élimination de tels produits de contamination. Les diluants employés doivent être exempts aussi de tels produits. Par conséquent, il est souhaitable d'éliminer实质iellement tout l'air et toute l'humidité du tube à réaction, dans lequel doit avoir lieu la polymérisation. Il est préférable que cette procédure ait lieu en milieu anhydre ou实质iellement anhydre. Sur achèvement de la réaction avec les matériaux décrits antérieurement, les produits de réaction peuvent alors être récupérés. Il est en général requis d'ajouter une quantité de matériau rupteur suffisante à la fin de la réaction sans entraîner un précipité du produit de réaction dans la solution. Le polymère dissous peut ensuite être précipité par l'addition d'un excès de produit non solvant, comme le méthanol. Il est à souligner que

l'arrêt de la réaction et la précipitation du produit de réaction peuvent s'accomplir en un temps si on le désire. Le polymère précipité peut être récupéré par l'utilisation de diverses techniques courantes, par exemple, filtration, décantation, etc. on peut ensuite purifier le polymère par des techniques comme la redissolution dans un solvant approprié, puis la récupération décrite précédemment.

L'invention maintenant décrite conjointement à des exemples de ses modes de réalisation préférés; il est à noter que ces exemples sont purement illustratifs et que l'invention ne se limite pas à ces matériaux, pourcentages et conditions énoncés ici. Parties et pourcentages nous sont donnés en poids, à moins d'indications contraires.

Le monomère vinylpyrène utilisé dans tous ces exemples est préparé de la manière suivante. Une fiole "Morton" de trois litres équipée d'un stilligoutte de 500 cm³ est séchée dans un four à 175°C et assemblée sous une enveloppe d'argon. Dans la fiole, on ajoute 57,2 gr. de bromure de triphényleméthyl phosphonium (préparé par la procédure courante, à partir de triphénylephosphine et de bromométhane dans du benzène), puis 730 cm³ de tétrahydrofurane (THF) on agite la bouillie une heure, à une température de 25°C, sous une enveloppe d'argon, puis on ajoute 96,5 cm³ de lithium de n-butyle (1,6 M en n-hexane, disponible chez Foote Mineral Co., Exton, Pa.). Après deux heures, on ajoute une solution réalisée en dissolvant 36,8 gr. de 3-pyrène-carboxaldéhyde (disponible chez Aldrich Chemical Co. Milwankee, Wis) dans 260 cm³ de THF. La réaction se poursuit pendant 3 heures et la faible quantité de précipité blanc formé est filtrée, puis mise de côté. Le vinylpyrène brut est isolé en remplaçant le THF par du méthanol et en filtrant le monomère solide on purifie le monomère en chromatographiant une solution de benzène du monomère par l'intermédiaire d'alumine neutre Woelm, puis enfin par cristallisation de l'éthanol absolu. La récupération représente en général 60% environ de la production théorique et le monomère purifié présente un point de fusion de 88°C et un spectre NMR en accord avec la structure attendue.

EXEMPLE I

2,6 gr. de 3-vinylpyrène et 40cm³ de THF sont placés dans une fiole à réaction, à fond rond, ayant été antérieurement séchée par chauffage sous un vide poussé, puis refroidie sous un

gaz d'argon sec. Cette fiole est balayée par de l'argon pendant 10 minutes supplémentaires, puis recouverte d'un bouchon de caoutchouc. Le monomère se dissout rapidement à l'agitation et la solution est ensuite refroidie à moins 70°C. Après avoir atteint cette température, 0,25cm³ de lithium de n-butyle (1,6 M en hexane) sont ajoutés à l'aide d'une seringue et la polymérisation est amorçée par la formation d'une solution d'un vert bleu foncé. Après une demi heure, la polymérisation se termine par l'addition de 0,5cm³ de méthanol et le polymère est ensuite isolé par précipitation dans une grande quantité de méthanol (300 cm³). Le polymère est filtré et séché dans un four à vide. La production de polymère est de 2,5 grammes. Le poids moléculaire du polyvinylpyrène préparé dans ces conditions est égal à 6.000 la répartition de poids moléculaire de 1,2 et une viscosité inhérente de 0,06 dl/g pour une solution à 0,1% de THF, à une température de 25°C. La substance solide cassante jaune pâle fluorescente est partiellement cristalline et a une température de transition supérieure à 150°C.

EXEMPLE II

Cette polymérisation a lieu sous un vide poussé 10 gr de 3-vinylpyrène sont ajoutés à une ampoule antérieurement séchée, dont on a fait le vide à 10⁻⁵ torr. Subséquemment, 100 cm³ de THF sec sont distillés dans l'ampoule enlevée de la canalisation à vide et obturée à l'aide d'un chalumeau. Une solution de 10 grammes de styrolène dans 100cm³ de THF est préparée de la même manière, à l'exception du fait que les deux substances, sont ajoutées dans l'ampoule par distillation sous vide.

La polymérisation en bloc a lieu dans une fiole de 0,5l. équipée d'un agitateur, d'admission du vide et d'ampoules séparées contenant les monomères, l'initiateur (du potassium de phénylisopropyl) préparé par la mise en réaction d'éther méthylphényleso- propylique avec du métal de potassium dans du THF, puis par le filtrage du métal excessif et du méthoxyde de potassium) et l'agent rupteur, de méthanol. On a fait le vide du réacteur à 10⁻⁵ torr, puis on distille sous vide 200cm³ de THF dans la fiole que l'on obture et immerge dans un bain glacé à une température de 0°C. On ouvre ensuite l'ampoule d'initiateur puis on lave 4cm³ de potassium phénylesopropyle de 0,12M dans le THF. On ajoute ensuite la solution monomère de styrolène de manière similaire et le bloc polystyrène actif se forme immédiatement. On agite la solution de polystyrène rouge pendant une demi heure et ensuite la solution

monomère de vinylpyrène. Instantanément, la solution tourne au vert bleu profond, qui indique l'amorçage de polymérisation du vinylpyrène. On agite la solution pendant une demi-heure, puis 1cm^3 de méthanol, pour arrêter la réaction. La solution décolorée est ensuite additionnée à une quantité excédente de méthanol, puis le copolymère en bloc, précipité. Le polymère est filtré, puis séché au four.

Le polymère en bloc polystyrène polyvinylpyrène est très cassant, fluorescent et de couleur jaune pâle. Son poids moléculaire est de 45.000 et la répartition du poids moléculaire est de 1,3. La composition du copolymère consiste en 48% de polystyrène et en 52% de polyvinylpyrène. Le copolymère en bloc est d'une grande pureté et est photoconducteur lors de sa charge électrique et de sa décharge selon le mode xérographique courant. Son comportement photoélectrique approche celui de l'homopolymère polyvinylpyrène.

EXEMPLE III

Cette polymérisation a de nouveau lieu sous un vide élevé. Les solutions des monomères dans le THF sont préparées de la même manière que dans l'Exemple II. L'initiateur de polymérisation employé est un dianion tétramère de α -méthylstyrolène préparé par la mise en contact de α -méthylstyrolène et de métal de sodium dans le THF pendant une nuit, puis par filtrage des solides.

Les procédures suivies et les conditions dans la réaction des matériaux sont les mêmes que celles employées dans l'Exemple II, à l'exception du fait que l'on utilise 5 grammes de styrolène dans 100cm^3 de THF. La concentration d'initiateur est de 0,12M dans le THF. Un copolymère en bloc de polyvinylpyrène, polystyrène polyvinylpyrène se forme, et présente un poids moléculaire de 65.000 et une distribution de poids moléculaire de 1,3. La composition du copolymère est de 32% de polystyrène et de 68% de polyvinylpyrène, avec le bloc central de polystyrène dont le poids moléculaire est d'environ 21.000, et chaque bloc terminal de polyvinylpyrène présente un poids moléculaire de 22.000 environ. Le polymère en bloc est d'une grande pureté et se révèle photoconducteur lors de sa charge électrique et de sa décharge selon le mode xérographique courant. Il montre un comportement photoélectrique ressemblant à celui de l'homopolymère polyvinylpyrène.

EXEMPLE IV

Cette polymérisation a lieu dans une bouteille propre et sèche, couverte d'un bouchon en caoutchouc et rincée avec une

solution initiatrice pour éliminer toutes les impuretés avant la phase de polymérisation. On prépare une solution de 3-vinylpyrène en dissolvant 5 gr de monomère dans 50cm³ de benzène sec. On dissout 15 grammes d'isoprène fraîchement distillé (2-méthyl-1,3-butadiène) dans 50cm³ de benzène. L'initiateur consiste en du lithium seconde de butyle. Toutes les solutions sont balayées, avant emploi par de l'argon sec.

Avec une seringue, on introduit 100cm³ de benzène et 0,5 cm³ d'initiateur solution (1,0M en hexane) dans la bouteille. On 10 agite la solution, puis on la chauffe à 50°C, et on injecte la solution d'isoprène à travers le bouchon avec une seringue. La réaction a lieu pendant 5 heures, pendant lesquelles l'isoprène est quantitativement polymérisé avec le polyisoprène vivant. On ajoute ensuite la solution de vinylpyrène dans le réacteur, à la suite 15 de quoi la solution vire au vert-bleu profond. La réaction se poursuit pendant 3 heures supplémentaires, puis on ajoute 1cm³ de méthanol pour arrêter la polymérisation. Le polymère en bloc est ensuite précipité dans le méthanol excédent, filtré et séché dans un four à vide.

20 Le copolymère formé est un solide mou, qui forme des fils compacts et est légèrement fluorescent. Le poids moléculaire du copolymère est d'environ 35.000 et celui-ci est composé de 79% de polyisoprène et de 21% de polyvinyle pyrène. Il est photoconducteur lorsqu'électriquement et subséquemment déchargé selon le 25 mode xérographique courant et son comportement photoélectrique ressemble à celui de l'homopolymère polyvinylpyrène.

EXEMPLE V

Cette polymérisation a lieu sous un vide élevé. On prépare une solution de 5 grammes d'isoprène dans 100cm³ de THF, en diss 30 tillant sous vide poussé, le monomère et le solvant dans une ampoule obturée cassable. La préparation des autres réactifs est la même que celle décrite dans l'Exemple III, à l'exception du fait que l'isoprène est utilisé en remplacement du styrolène, et réaction a lieu à une température de 25°C. Le polyisoprène vivant 35 a une couleur jaune.

Le copolymère en bloc de polyvinylpyrène, polyisoprène et polyvinylpyrène est jaune pâle, fluorescent et forme des films ou pellicules flexibles. Le poids moléculaire du copolymère est d'environ 60.000 et il se compose de 66% de polyvinylpyrène et de 34% 40 de polyisoprène. Il est photoconducteur lors de ses charge électri-

que et décharge subséquente selon le mode xérographique courant et son comportement photoélectrique ressemble à celui de l'homopolymère polyvinylpyrène.

EXEMPLE VI

Cette polymérisation a lieu sous argon dans une fiole sèche, à fond rond, équipée d'un bouchon en caoutchouc. L'initiateur utilisé est du naphtalène de sodium préparé par la mise en réaction de quantités stoechiométriques de métal de sodium et de naphtalène pure dans du THF, à une température de 25°C. Une solution de 2-10 vinylpyridine est préparée en dissolvant 5 gr. de monomère fraîchement distillé dans 50cm³ de THF sec.

100 cm³ de THF, puis 2cm³ de solution initiatrice, de naphthalène de sodium (0,12 M en THF) sont injectés dans le dispositif de réaction. La solution est refroidie à moins 78°C et 10 grammes 15 de solution dans 50cm³ de THF sont ajoutés. La polymérisation a lieu en une demi-heure avec formation d'un dianion polyvinylpyrène vivant, bilatéral auquel est ajoutée la solution de vinylpyridine. Un changement de couleur du bleu au rouge signifie l'amorçage de la polymérisation de vinylpyridine. Après une demi-heure, 1cm³ de méthanol sont ajoutés pour arrêter la réaction, puis le copolymère 20 en bloc est récupéré par précipitation dans n-hexane et séchage en four à vide.

Le copolymère en bloc de poly-2-vinylpyridine polyvinylpyrène et poly-2-vinylpyridine est un solide vitreux, jaune pâle, 25 présentant un poids moléculaire de 105.000 environ. Sa composition est de 61% de polyvinylpyrène et 39% de poly-2-vinylpyridine.

EXEMPLE VII

Cette polymérisation a lieu sous vide poussé. Une solution de méthylméthacrylate est préparée en distillant 10 grs de monomère, ayant été séché au-dessus d'hydrure de calcium, dans une ampoule, puis en distillant 50cm³ de THF dans l'ampoule. L'initiateur utilisé est une solution de 0,12M, de potassium de phénylisopropyle dans du THF.

Les diverses ampoules contenant les monomères sont reliées 35 à une fiole de 0,51 subséquemment séchée par chauffage sous vide élevé. 100cm³ de THF sont distillés dans la fiole qui est ensuite obturée 5cm³ de la solution initiatrice sont ajoutés et, après refroidissement à une température de moins 78°C, une solution de 20 grammes de vinylpyrène dans 50cm³ de THF est ajoutée. La solution 40 vire à la couleur vert bleu foncé. Après une demi-heure, on

ajoute la solution de méthylméthacrylate et la solution bleue change en jaune, indiquant l'initiation du copolymère en bloc. La réaction se poursuit pendant deux heures supplémentaires et se termine avec l'addition de 1cm³ de méthanol. Le copolymère en bloc 5 est précipité dans une importante quantité de méthanol, puis récupéré par filtration et séché dans un four à vide.

Le copolymère en bloc de polyvinylpyrène, polyméthylméthacrylate est un solide cassant, de couleur jaune pâle, pouvant être coulé et se transformer en films compacts et clairs. Le poids 10 moléculaire de ce copolymère environne 45.000 avec une distribution de 1,6 et une composition de 65% de polyvinylpyrène et de 35% de polyméthylméthacrylate.

EXEMPLE VIII

Cette polymérisation s'effectue sous argon dans une fiole 15 sèche, à fond rond équipée d'un bouchon de caoutchouc. 100 cm³ de THF sont injectés dans le réacteur et refroidis à 0°C. Immédiatement après, une solution de 10 gr de 3-vinylpyrène dans 50cm³ de THF, est ajoutée. La solution de polyvinylpyrène résultante, de couleur vert-bleu foncé est agitée pendant une demi heure, puis 20 une solution de 5grs d'acrylonitrile fraîchement distillé dans 50cm³ de THF est ajoutée. Une modification immédiate de bleu en jaune est observée et signifie que la polymérisation d'acrylonitrile est initiée. Après une heure et demie la copolymérisation prend fin par l'addition de 1cm³ de méthanol. Le copolymère dissous 25 est précipité dans une importante quantité de méthanol, puis récupéré et séché.

Le copolymère en bloc polyvinylpyrène-polyacrylonitrile est un solide vitreux, jaune se composant de 66% de polyvinylpyrène et de 34% de polyacrylonitrile. Le poids moléculaire du copolymère 30 est de 45.000 et il présente une large distribution.

EXEMPLE IX

Cette polymérisation se réalise sous un vide élevé. L'équipement utilisé est le même que celui décrit dans l'Exemple VII. Le solvant utilisé est du diméthoxyéthane séché et distillé avant 35 emploi 10 grammes de monomère oxyde d'éthylène sont séchés au-dessus de l'hydrure de calcium et dilués dans une ampoule dans laquelle sont ultérieurement distillés 50 cm³ de diméthoxyéthane.

100 cm³ de THF sont distillés dans la fiole, suivis de 2 cm³ d'une solution initiatrice de potassium phenylisopropylique 40 (0,12M en THF) puis la solution est ensuite refroidie à 25°C.

Une solution de 10 grammes de 3-vinylpyrène dans 50 cm³ de diméthoxyéthane est ensuite ajoutée dans la fiole, puis la réaction a lieu pendant 8 heures. Une solution de 10 grammes d'oxyde d'éthylène dans du diméthoxyéthane est ensuite additionnée, la solution de polyvinylpyrène active bleue devenant incolore sur addition du monomère d'oxyde d'éthylène. Au bout de 8 heures supplémentaires la réaction prend fin par l'addition de 1cm³ d'acide acétique glacial. Le copolymère résultant est précipité dans le n-hexane, récupéré, puis séché. Le copolymère présente une forme cristalline, de couleur jaune pâle, et un poids moléculaire de 98.000, puis un point de fusion de 60°C. La composition est de 51% de polyvinylpyrène et de 49% d'oxyde de polyéthylène.

EXEMPLE X

Cette polymérisation a lieu sous vide poussé. La procédure utilisée est similaire à celle décrite dans l'Exemple II. Une solution d'octaméthylcyclotetrasiloxane (disponible chez Peninsular Chemresearch, Gainesville, Fla) dans du THF est préparée par l'addition de 10 grs du monomère, précédemment purifié par distillation et de 100 cm³ de THF dans une ampoule par distillation sous vide élevé.

100 cm³ de THF et 4cm³ de dianon tétramère de α -méthylstyryne (0,12M en THF) sont ajoutés au dispositif de réaction, puis la solution refroidie à 0°C. Une solution de 10grs de 3-vinylpyrène dans 100 cm³ de THF est additionnée puis la réaction se déroule pendant deux heures et demie. La solution d'octaméthylcyclotetrasiloxane est ensuite ajoutée dans la fiole, puis la réaction se poursuit pendant deux heures et demie, à la suite desquelles elle prend fin avec l'addition de 1cm³ de méthanol. Le copolymère est précipité, récupéré et séché.

Le copolymère en bloc de polydiméthylsiloxane, polyvinylpyrène, polydiméthylsiloxane est un solide mou, jaunâtre, qui forme des films compacts et flexibles. Il contient 60% de polyvinylpyrène et 40% de polydiméthylsiloxane.

EXEMPLE XI

La polymérisation s'effectue sous argon dans une fiole sèche, à fond rond, équipée d'un bouchon en caoutchouc. Les toluène et tetaline utilisés comme solvants sont séchés sur de l'hydrure de calcium, puis distillés avant emploi.

Dans la fiole, on ajoute 200 cm³ de toluène, 200cm³ de tétraline et 10 grammes de 3-vinylpyrène, puis la solution est chauffée

fée à 50°C. Cette solution est additionnée de 0,25 cm³ de lithium de n-butyle (1,6 M en hexane) et le monomère est polymérisé pendant 3 heures. La solution bleu foncé est ensuite refroidie à moins 30°C et on y ajoute 20grs d'acétaldéhyde redistillé avant 5 emploi. Une décoloration immédiate a lieu et la polymérisation se poursuit pendant neuf heures, après lesquelles on ajoute 1cm³ de chlorure de benzoyle pour arrêter la réaction. Le copolymère est précipité dans n-hexane, récupéré et séché.

Le copolymère en bloc de polyvinyl pyrène-polyacétaldehyde 10 est un solide semi-cristallin, jaune pâle contenant 47% de polyvinylpyrène et 53% de polyacétaldehyde qui forme des films compacts

EXEMPLE XII

Cette polymérisation a lieu sous gaz argon dans une fiole sèche à fond rond équipée d'un bouchon de caoutchouc. Les solvants 15 sont séchés au-dessus d'hydrure de calcium et distillés avant emploi.

Dans la fiole, on ajoute 100cm³ de toluène, 100cm³ de tétraline et 10grs de 3-vinylpyrène. La solution est chauffée à 50°C. A cette solution, on ajoute encore 0,25cm³ de lithium de 20 n-butyle (1,6M en hexane) et le monomère est polymérisé pendant 4 heures. La solution est refroidie à moins 30°C, puis on y ajoute 5 grs de butylisocyanate purifié par distillation avant emploi. La polymérisation se poursuit pendant 12 heures à la fin desquelles 1cm³ de méthanol est ajouté pour arrêter la réaction. Le copolymère 25 est précipité dans le n-hexane récupéré, puis séché.

Le copolymère en bloc de polyvinylpyrène, polybutylisocyanate est un solide jaune pâle, dont le poids moléculaire environne 60.000 et présente une large répartition. Le copolymère contient environ 75% de polyvinylpyrène, 25% de polybutylisocyanate 30 et forme des films compacts cassants.

EXEMPLE XIII

Cette polymérisation a lieu dans une bouteille propre et sèche munie d'un bouchon de caoutchouc et rincée avec une solution initiatrice pour éliminer toutes les impuretés avant polymérisation. Une solution de 3-vinylpyrène est préparée en faisant dissoudre 8 grammes de monomère dans 50cm³ de benzène sec. L'initiateur est du stilbène de lithium? Toutes les solutions sont balayées par de l'argon sec avant utilisation.

150cm³ de benzène et 5,7 cm³ d'initiateur (0,10M en benzène) 40 sont introduits à l'aide d'une seringue dans la bouteille. La

bouteille est munie d'un capuchon puis 12 grs de butadiène passent dans la solution de la bouteille. La solution est agitée, puis chauffée à 50°C. La réaction a lieu pendant 5 heures, durant les- quelles le butadiène est quantitativement polymérisé avec le poly-
5 butadiène actif. La solution de vinylpyrène est ensuite ajoutée au réacteur, à la suite de quoi, la solution vire en un vert bleu foncé. La réaction se poursuit pendant 3 heures supplémentaires et 1cm³ de méthanol sont ajoutés pour mettre fin à la polymérisation. Le copolymère en bloc est ensuite précipité dans le méthanol,
10 filtré et séché.

Le copolymère forme des films compacts durs et flexibles et est composé de 60% de polybutadiène et de 40% de polyvinylpyrène. Son poids moléculaire est d'environ 70.000, celui du bloc central de polybutadiène, est d'environ 4.000 et celui de chaque bloc terminal de polyvinylpyrène est égal à 15.000 environ. Lorsqu'il est électriquement chargé, puis déchargé selon le mode xérographique courant, le copolymère est photoconducteur. Il montre des propriétés photoélectriques ressemblant à celles de l'homopolymère poly-vinylpyrène.

20 Les spécialistes en cet art noteront que la procédure présente rend possible l'obtention de produits ayant les diverses propriétés et caractéristiques désirées, par exemple de matériaux plastiques ou du genre caoutchouc. Il est possible ainsi de modifier les caractéristiques des monomères ayant réagi selon la présente procédure, par exemple dans le cas où l'oxyde d'éthylène polymérisé avec le vinylpyrène, des polymères de perméabilité variable à l'eau peuvent être obtenus en faisant varier les quantités relatives d'oxyde d'éthylène, un matériau soluble à l'eau, et de vinylpyrène dans le produit final. Les propriétés mécaniques, comme la soupleesse des polymères peut être contrôlée en formant des polymères comportant du polyvinylpyrène relativement cassant attaché à des segments relativement caoutchouteux, comme le polybutadiène ou le polydiméthylsiloxane, pour donner lieu à des produits pouvant être coulés en films flexibles et durs. Ainsi, il est évident que
25 les nouveaux polymères en blocs de cette invention trouvent leur utilité dans une grande variété d'applications. En général, ces polymères sont utiles là où sont employés les polymères plastiques et les caoutchoucs naturels et synthétiques. Selon leurs caractéristiques particulières, les polymères individuels peuvent être
30 utilisés comme des films perméables, capables de contrôler le

71 27963

2099645

passage de l'humidité, ou comme toners xérographiques, ou ils peuvent être coulés en films ou pellicules régulières comportant des espaces capables de diffraction la lumière, permettant ainsi leur emploi comme grilles de diffraction dans des applications spectroscopiques. Certains des polymères en bloc peuvent être utilisés comme agents de compatibilité dans les mélanges de matériaux de structure chimique similaire et de cette manière, favoriser la dispersabilité d'un matériau dans l'autre. Un important avantage de l'invention réside en la découverte de polymères en bloc uniques adjoignant de bonnes propriétés photoélectriques et mécaniques dans une seule unité polymère. Cette combinaison des propriétés photoélectriques et mécaniques dans un polymère est inattendue, car jusqu'alors, les photoconducteurs organiques comportaient en général des matériaux fragiles ou cassants.

15 En entendant diverses modifications peuvent être apportées par l'auteur de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédure de préparation d'homopolymères de vinylpyrène caractérisée par le fait qu'elle comprend la mise en contact d'un monomère vinylpyrène avec un initiateur de polymérisation sélectionné parmi le groupe composé de métaux alcalins, d'anions radicaux, et de carbanions mono bifonctionnels d'alkyle et d'aryl-alkyne en présence d'un diluant.
- 5 2. Procédure de préparation de copolymères en bloc contenant des segments de pyrène de polyvinyle caractérisée par le fait qu'elle comprend les phases suivantes:

10 mise en contact d'un premier monomère choisi parmi le groupe incluant du vinylpyrène et des monomères, susceptibles d'addition nucléophile avec un initiateur de polymérisation, sélectionné parmi le groupe comprenant les métaux alcalins, des anions radicaux, des carbanions mono et bifonctionnels d'alkyle et d'aryl-alkyne, en présence d'un diluant, de façon à former un segment homopolymère du premier monomère et après polymérisation de tout ce premier monomère,

15 introduction d'un second monomère avec le premier segment de polymère formé, en présence dudit initiateur de polymérisation et du diluant, le second monomère étant choisi parmi le groupe consistant en vinylpyrène et monomères, susceptibles d'additions nucléophiles, puis étant différent du premier monomère, et capable d'être polymérisé par contact avec le premier segment de polymère formé, en présence dudit initiateur de polymérisation et du diluant, et représentant un des premier ou second monomère de vinylpyrène.

20 3. Procédure selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les monomères susceptibles d'addition nucléophile sont sélectionnés parmi le groupe consistant en diènes, hydrocarbures aromatiques substitués de vinyle, hétéroaromatiques substitués de vinyle, méthacrylates, acrylates, nitriles substitués de vinyle et amides N-N-disubstitués, aldéhydes, isocyanates, siloxanes; éthers cycliques, trioéthers cycliques et lactones.

25 4. Procédure selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le premier monomère est du vinylpyrène et que le second monomère est sélectionné parmi le groupe consistant en styrolène, isoprène et butadiène 1,3.

30 5. Procédure selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le premier monomère ne réagit pas complètement pendant la première phase de contact, et que le second monomère est ensuite

ajouté pour donner un copolymère en bloc, qui comprend un segment homopolymère du premier monomère et un segment copolymère des premier et second monomères.

6. Copolymère en bloc caractérisé par le fait qu'il comprend au moins 2 segments liés ensemble, dont l'un au moins, comprend du pyrène de polystyryle.

7. Copolymère en bloc selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il comprend 3 segments.

8. Copolymère en bloc selon la revendication 7, caractérisé par le fait que les segments latéraux comprennent du pyrène de polystyryle.

9. Copolymère en bloc selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le segment central comprend un segment homopolymère sélectionné parmi le groupe consistant en polystyrène, polyisoprène et polybutadiène.

10. Copolymère en bloc selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins un segment constitué d'un polymère de monomère choisi parmi le groupe consistant en diènes, hydrocarbures aromatiques substitués de vinyle, hétéroaromatiques substitués de vinyle, méthacrylates, acrylates, nitriles substitués de vinyle, et amides N-N-disubstitués, aldéhydes, isocyanates, siloxanes, éthers cycliques, thioéthers cycliques et lactones.